

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 3月17日

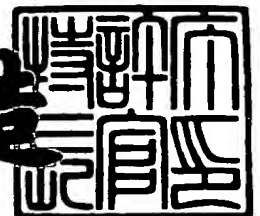
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-081858

出 願 人
Applicant(s): ソニー株式会社

2001年 1月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3111343

【書類名】 特許願
【整理番号】 9900938201
【提出日】 平成12年 3月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/02
【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 山浦 潔

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質として含有する正極と、

炭素化合物又はリチウム金属を負極活物質として含有する負極と、

上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備え、

上記リチウム-遷移金属複合酸化物は、一般式 Li_xMnO_2 又は $Li_xMn_{1-y}Al_yO_2$ で表され、式中、 $0.94 \leq x \leq 0.96$ であり、 $0.06 \leq y < 0.25$ であること

を特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 上記一般式 Li_xMnO_2 又は $Li_xMn_{1-y}Al_yO_2$ で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物は、空間群 $C2/m$ で表される結晶構造を有すること

を特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極活物質として、リチウム-遷移金属複合酸化物を用いた非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電源として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等が知られている。特に、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。上記のリチウム二次電池は、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な正極と負極と非水電解質とから構成される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

リチウム二次電池は高容量化が進みつつあるが、一方、コストダウンのための材料選択も盛んに行われている。中でも、正極に従来用いられてきたコバルト酸化物は他のニッケルやマンガン、鉄などの酸化物に比べて高価であり、相対的に安価な金属酸化物に代替することが望まれていた。特に、最も安価な遷移金属の一つであるマンガン酸化物を正極に使用することが望まれていた。このようなマンガン酸化物には、スピネル型化合物 LiMn_2O_4 が最も有名であるが、この化合物の理論容量は 150 mAh/g を下回り、 LiCoO_2 の 274 mAh/g には及ばない。この理由は、 LiCoO_2 の Li が遷移金属と同数の原子数を式中に有するのに対し、 LiMn_2O_4 では Li の数が遷移金属の半分しかないからである。

【0004】

従って、マンガンを含む正極活物質の候補として、 LiCoO_2 に匹敵する理論容量を有する LiMnO_2 が盛んに研究されている。初期の研究報告によれば、高温型 LiMnO_2 と低温型 LiMnO_2 とが報告されている。

【0005】

高温型 LiMnO_2 については、W.D.Johnston et al が最初に報告し (J. Am. Chem. Soc., 78, 325 (1956))、R.Hoppe, G.Brachtel and M.Jansen (Z. Anorg. Allg. Chemie, 417, 1 (1975)) がその構造を決定している。また、低温型 LiMnO_2 は、T.Ozuku, A.Ueda, and T.Hirai が最初に報告している (Chem. Express, Vol. 7, No. 3, 193 (1992))。

【0006】

高温型 LiMnO_2 と低温型 LiMnO_2 との両者とも orthorhombic 系格子をもち、空間群 Pmnm で特徴づけられる構造をもつ。さらに、両者とも理論容量が 300 mAh/g 程度であるものの、現行の非水電解質電池で採用される充放電条件を用いると理論容量に到達することはない。

【0007】

具体的には、充電容量において、高温型 LiMnO_2 が 150 mAh/g であ

り、低温型 LiMnO_2 が 200 mAh/g とされている。放電容量においては、初期には、高温型 LiMnO_2 が 50 mAh/g 以下の値 ($2.0 \text{ V} \geq V(\text{Li}/\text{Li}^+)$) であり、低温型 LiMnO_2 が 190 mAh/g ($2.0 \text{ V} \geq V(\text{Li}/\text{Li}^+)$) であると、上記文献には記載されている。

【0008】

しかし、これらの値は、 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の電流密度での報告値である。実用に共されるためには、 $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の電流密度での容量が必要である。このような高負荷の電流密度で使用されたとき、上述の高温型 LiMnO_2 及び高温型 LiMnO_2 の放電容量はそれぞれ 40 mAh/g 、 120 mAh/g 程度に低下する。

【0009】

この理由はつぎの2つであると考えられる。第一の理由としては、両者とも図5に示すように、 $\text{Mn}-\text{O}$ からなるシートが層状に重なり、当該 $\text{Mn}-\text{O}$ シートの層間に Li が入り込んだ形態の結晶構造を有する。しかしながら、この結晶構造では、 Li の拡散パスはジグザグであり、 Li の速い拡散が得られない。また、第二の理由としては、高温型 LiMnO_2 では結晶性が高く、不純物欠損による電子抵抗が低い、低温型 LiMnO_2 では結晶性が低いため不純物抵抗が大きい。従って、低温型 LiMnO_2 は高負荷すなわち高電流密度で著しい IR ドロップを示すため、エネルギー損失が大きい。このような状況のなか、 Li の拡散が速い平面型層構造を有し、かつ結晶性の高い LiMnO_2 が求められている。

【0010】

1996年にArmstrongらは NaMnO_2 の Na をイオン置換することで $\text{C}2/\text{m}$ の空間対象性を有する LiMnO_2 を合成した (A.R.Armstrong et al., Nature, 381, 499 (1996))。これが平面型構造を有する LiMnO_2 の最初の報告である。さらに1998年には、 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ なる組成で、酸素分圧を制御した合成を行った結果、Armstrongらが報告した LiMnO_2 と同じ構造が得られることが報告された (Y.Jang et al., Electrochemical and Solid-State Letters, 1, (1) 13 (1998))。ここで報告されている化合物は、高温で合成され

ているため結晶性が高く、また、平面のLiの拡散パスによる高負荷での容量改善が期待された。

【0011】

しかし、上述したような LiMnO_2 はともに充電過程で構造変化（スピネル化）を受け、放電容量の低下を招くことがわかった。特に、Armstrongらが報告した LiMnO_2 は充電過程での構造変化が激しく放電容量が小さい。

【0012】

一方、 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ は、 LiMnO_2 ほど熱力学的に不安定ではないと考えられるように、 LiMnO_2 と比較すれば上記構造変化を受けにくい。しかし、電気化学的に不活性なAlの固溶は、同様に容量が小さい結果を伴う。

【0013】

このような状況の中、Alの固溶量を限定することで、構造変化を少なくして容量を増加させることが提案されているが、近年の高容量化への要求には未だ不十分といえる。

【0014】

本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、正極活物質の構造変化を抑制することにより、容量を更に増加させた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明の非水電解質電池は、リチウム－遷移金属複合酸化物を正極活物質として含有する正極と、炭素化合物又はリチウム金属を負極活物質として含有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備え、上記リチウム－遷移金属複合酸化物は、一般式 Li_xMnO_2 又は $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ で表され、式中、 $0.94 \leq x \leq 0.96$ であり、 $0.06 \leq y < 0.25$ であることを特徴とする。

【0016】

上述したような本発明に係る非水電解質電池では、正極活物質として、一般式 Li_xMnO_2 又は $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ で表され、式中 $0.94 \leq x \leq 0.96$

であり、 $0.06 \leq y < 0.25$ であるようなリチウム-遷移金属複合酸化物を含有しているので、リチウムイオンの拡散が促進されるとともに、リチウムの含有率を従来のものよりも少なくすることで、構造変化が抑えられる。また、この非水電解質電池では、 $\text{LiMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ の y の値を規定することで、電気伝導性の低下を減少させ、同時に結晶構造の熱安定性が向上する。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0018】

本実施の形態に係る非水電解液電池の一構成例を図1に示す。この非水電解液電池1は、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガスケット7とを備え、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

【0019】

負極2は、負極活物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活物質として、リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な材料を用いる場合には、負極2は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。また、リチウムイオン電池を構成する場合、リチウム金属箔を負極2として用いることもできる。

【0020】

リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドーブされた導電性高分子、層状化合物（炭素材料や金属酸化物など）が用いられている。

【0021】

負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0022】

負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部負

極となる。

【0023】

正極4は、正極集電体上に、正極活物質と結着剤を含有する正極活物質層が形成されてなる。正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0024】

そして、本実施の形態に係る非水電解液電池1では、正極活物質として、一般式 Li_xMnO_2 又は $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ で表され、式中 $0.94 \leq x \leq 0.96$ であり、 $0.06 \leq y < 0.25$ であるようなリチウム-遷移金属複合酸化物を用いる。

【0025】

リチウム-遷移金属複合酸化物中のリチウム含有比 x を $0.94 \leq x \leq 0.96$ と従来の $x = 1.0$ よりも少なくすることで、結晶構造の崩壊から生じる容量減少を抑制して、当該酸化物を正極活物質として用いた非水電解液電池1を高容量化することができる。ただし、ここでは $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の高電流密度での容量に限定するが、この電流密度より高い密度でも同様の結果が得られる。

【0026】

また、 Li_xMnO_2 の Mn の一部を Al に置換、 Al を固溶させて $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ とすることで、充電過程での結晶構造の熱安定性を向上させる。充電過程での結晶構造の熱安定性が向上することで、充電過程でのスピネル転移を抑制し、放電容量を増大させる効果があると考えられる。

【0027】

このとき、 Li_xMnO_2 に Al を固溶させると、従来 Li_xMnO_2 で報告されていたジグザグ型構造とは異なる層状化合物が得られる。しかし、当該化合物においては、従来から報告されている LiMnO_2 系正極の共通の問題である、充電過程での構造崩壊とそれによる容量低下を抑制することはできない。

【0028】

そこで、リチウム含有比 x ($=\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Al})$) を上述したように $0.94 \leq x \leq 0.96$ を所定の範囲にすることにより、合成されたリチウム-遷移金属複合酸化物において上述の構造崩壊が抑制されることを見出した。この理由

を考察すると、リチウム含有比 $x = 1.0$ の際の熱的不安定性が、本発明の手法により生成したスピネルドメインによって抑制され则认为られる。

【0029】

また、上記 $\text{LiMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ における y の値は、 $0.06 \leq y < 0.25$ の範囲である。 $y < 0.06$ であると、上述したような、酸化物の結晶構造の熱安定性を向上させる効果が十分でない。また、 $y \geq 0.25$ であると、電気化学的に不活性な Al の割合が増大し、電子伝導性が低下して、 $\text{LiMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ の分極を促進して、容量が低下してしまう。また、 Al の割合が増大することで、同時に酸化還元に関与する Mn 又は $\text{Mn}-\text{O}$ 結合の量が減少してしまう。従って、 y の値を、 $0.06 \leq y < 0.25$ の範囲とすることで、電気伝導性を低下させることなく、結晶構造の熱安定性を向上させて、放電容量を増大させることができる。

【0030】

さらに、上述したように、この Li_xMnO_2 又は $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ は、空間群 $C2/m$ で表される結晶構造を有する。この空間群 $C2/m$ で表される結晶構造は、図2に示すように、例えば $\text{Mn}-\text{O}$ からなる平面型のシートが層状に重なり、当該 $\text{Mn}-\text{O}$ シートの層間に Li が入り込んだ形態を示す。このような層状構造では、リチウムイオンの拡散パスが2次元となり、リチウムイオンの拡散が効率よく、速やかに行われるものとなる。

【0031】

また、上記正極合剤の結着剤としては、通常この種の電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0032】

正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0033】

セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることがで

き、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。

【0034】

絶縁ガasket 7 は、負極缶 3 に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガasket 7 は、負極缶 3 及び正極缶 5 内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0035】

非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。

【0036】

電解質としては、通常この種の電池の電解液に用いられている公知の電解質を使用することができる。具体的には、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr 等のリチウム塩を挙げることができる。

【0037】

また、非水溶媒としては、従来より非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。具体的には、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等を使用することができる。これらの非水溶媒は単独で使用してもよいし、複数種を混合して使用してもよい。

【0038】

上述したような非水電解液電池 1 は、正極活物質として、一般式 Li_xMnO_2 又は $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ で表され、 $0.94 \leq x \leq 0.96$ であり、 $0.06 \leq y < 0.25$ であるようなりチウム-遷移金属複合酸化物を用いている。このリチウム-遷移金属複合酸化物はリチウム含有比 x が $0.94 \leq x \leq 0.96$ と従来の $x = 1$ よりも少なくすることで結晶構造の崩壊が抑えられており、それにより、この非水電解液電池 1 は、正極活物質の結晶構造の崩壊に起因する容量低

下が抑制されて高容量を有するものとなる。

【0039】

そして、上述したような非水電解液電池1は、つぎのようにして製造される。

【0040】

負極2は、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤には公知の添加剤等を添加することができる。また、リチウムイオン電池を構成する場合、リチウム金属箔を負極2として用いることもできる。

【0041】

正極4は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、集電体となる金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0042】

ここで、本発明の非水電解液電池1では、正極活物質として、一般式 Li_xMnO_2 又は $Li_xMn_{1-y}Al_yO_2$ で表され、 $0.94 \leq x \leq 0.96$ であり、 $0.06 \leq y < 0.25$ であるようなリチウム-遷移金属複合酸化物を用いる。

【0043】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

【0044】

そして、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット7を介して負極缶3と正極缶5とをかしめて固定することにより、非水電解液電池1が完成する。

【0045】

上述した実施の形態では、非水電解質電池として、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明

は、マトリクス高分子中に電解質が分散されてなる固体電解質を用いた電池や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた電池についても適用可能である。また、本発明の電池は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【 0 0 4 6 】

また、本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【 0 0 4 7 】

【実施例】

つぎに、本発明の効果を調べるべく、上述したような電池を作製し、その特性を評価した実験例について述べる。

【 0 0 4 8 】

ここで、本実施例で正極活物質として用いた一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ で表される化合物には、最適な y 値領域として $0.06 \leq y < 0.25$ が存在するが、 x の変化による効果は、上記 y 領域を満たす範囲では同等と考えられるので、代表的な y の値として $y = 0.06$ を用いた。すなわち $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$ で表される化合物について、 x の値を変えて実験を行い、最適な x の範囲を求めた。

【 0 0 4 9 】

〈実施例 1〉

まず、正極活物質を合成した。

【 0 0 5 0 】

まず、マンガン原料として $\gamma\text{-MnO}_2$ と、リチウム原料として Li_2CO_3 と、アルミニウム原料として $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを、モル比で $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Al} = 0.94 : 0.94 : 0.06$ となるようにそれぞれ秤量した。そして、メノウ乳鉢を用いて、不純物が混入しないように上記の各原料を十分に混合して混合粉末とした。

【0051】

次に、得られた混合粉末を、15mm径、5mm厚の円板状ペレットに圧縮成型した。そして、このペレットを空气中、10℃/分の昇温速度で1000℃になるまで加熱し、保持した。加熱保持時間は、リチウムとマンガンとアルミニウムとが完全に反応して単相化するために、12時間に設定した。

【0052】

次に、焼成されたペレットを、大気中で速やかに冷却して、粉末状の正極活物質を得た。

【0053】

そして、上述のようにして得られた化合物を正極活物質として用いて電池を作製した。

【0054】

まず、正極活物質を80重量%と、導電剤としてグラファイトを15重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量%とを均一に混合して正極合剤を調製した。なお、上記グラファイトには、平均粒径が5 μ m～20 μ mである、ロンザ社製のKS-15を用いた。また、上記ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッチ社製の#1300を用いた。

【0055】

次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布して圧縮し、乾燥アルゴン雰囲気中、100℃で1時間乾燥することにより正極活物質層を形成した。そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを、直径15.5mmの円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極1個には、60mgの活物質が担持されている。

【0056】

また、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

【0057】

また、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 LiPF_6 を1mol/lの濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0058】

以上のようにして得られた正極を正極缶に收容し、負極を負極缶に收容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、2025型のコイン型テストセルを作製した。なお、以上の工程は、すべて乾燥雰囲気中で行った。

【0059】

〈実施例2〉

γ - MnO_2 と、 Li_2CO_3 と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを、モル比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Al}=0.95:0.94:0.06$ となるように用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0060】

〈実施例3〉

γ - MnO_2 と、 Li_2CO_3 と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを、モル比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Al}=0.96:0.94:0.06$ となるように用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0061】

〈比較例1〉

γ - MnO_2 と、 Li_2CO_3 と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを、モル比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Al}=1.00:0.94:0.06$ となるように用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0062】

〈比較例2〉

γ - MnO_2 と、 Li_2CO_3 と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを、モル比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Al}=0.98:0.94:0.06$ となるように用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0063】

〈比較例3〉

γ - MnO_2 と、 Li_2CO_3 と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを、モル比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Al}=0.92:0.94:0.06$ となるように用いたこと以外は、実施例1と

同様にして非水電解液電池を作製した。

【0064】

〈比較例4〉

γ - MnO_2 と、 Li_2CO_3 と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを、モル比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Al}=0.90:0.94:0.06$ となるように用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0065】

〈比較例5〉

γ - MnO_2 と、 Li_2CO_3 と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを、モル比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Al}=0.80:0.94:0.06$ となるように用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0066】

そして、以上のようにして作製された電池に対して、容量評価試験を行った。

【0067】

容量評価試験としては、まず、各電池に対して、 $500\mu\text{A}/\text{セル}$ の電流密度で、定電流充電を、開回路電圧が $4.5\pm0.5\text{V}$ （対リチウム電位）に達するまで行った。次に、電流密度 $500\mu\text{A}/\text{セル}$ での定電流放電を、閉回路電圧が 2.0V （対リチウム電位）となるまで行い、放電容量を測定した。

【0068】

実施例1～実施例6及び比較例1～比較例5の電池について、正極活物質として用いた $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$ における x の値と、放電容量との関係を図3に示す。

【0069】

図3から明らかなように、 x が、 $0.94\leq x\leq 0.96$ の範囲である実施例1～実施例3の電池では、 $140\text{mAh}/\text{g}$ を越える高い容量が得られていることがわかる。一方、 x が 0.94 未満の比較例3～比較例5の電池、及び x が 0.96 以上を越える比較例1及び比較例2の電池では、十分な容量が得られていない。

【0070】

さらに、 x の値が0.7の場合、結晶構造的には $0.70 < x < 1.00$ と同じ現象を有するが、理論容量が 140 mAh/g 程度であるスピネル構造を多く含むため、放電容量が $x = 1.00$ の場合よりも低下することが判明した。

【0071】

ここで、比較例1で作製した $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$ についてのX線回折チャートを図4に示す。図4から、リチウム含有比 x が1.0の場合であると、充電に伴って C2/m 構造が崩壊してしまうことがわかる。この構造崩壊は容量減少の原因となる。一方、リチウム含有比 x を $0.94 \leq x \leq 0.96$ の範囲とした場合には、容量低下の原因となる構造崩壊が抑えられていることが確認された。

【0072】

従って、 x が $0.94 \leq x \leq 0.96$ の範囲である $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ を正極活物質として用いることで、高い容量が得られることがわかった。ただし、ここでは $500 \mu\text{m/cm}^2$ の高電流密度での容量に限定したが、この電流密度より高い電流密度であっても同様の結果が得られる。

【0073】

また、Alが固溶されていない Li_xMnO_2 を正極活物質として用いる場合でも、 x を $0.94 \leq x \leq 0.96$ の範囲とすることで、 140 mAh/g を越える高い容量を実現することができる。

【0074】

【発明の効果】

本発明では、一般式 Li_xMnO_2 又は $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ で表され、 $0.94 \leq x \leq 0.96$ であり、 $0.06 \leq y < 0.25$ であるような、リチウム含有比 x が従来よりも少ないリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いることで、正極活物質の結晶構造の崩壊に起因する容量低下が抑制されて高容量を有する非水電解液電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。

【図 2】

本発明の電池で正極活物質として用いられる $\text{LiMn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ の、空間群 $C2/m$ で表される結晶構造の形態を示した図である。

【図 3】

実施例及び比較例で作製した電池について、 x の値と放電容量との関係を示した図である。

【図 4】

比較例 1 で作製した正極活物質について、X 線回折により調べた結晶構造の変化を示す図である。

【図 5】

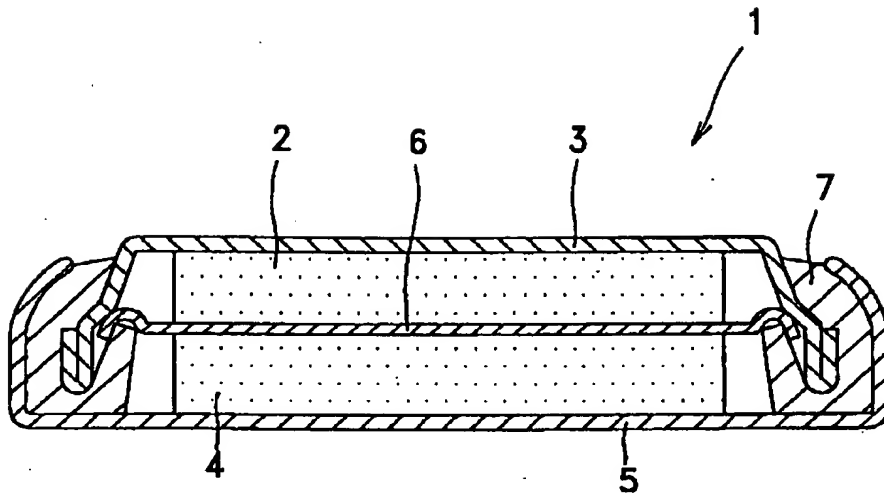
従来 of 電池で正極活物質として用いられてる、orthorombic 系 LiMnO_2 の結晶構造の形態を示した図である。

【符号の説明】

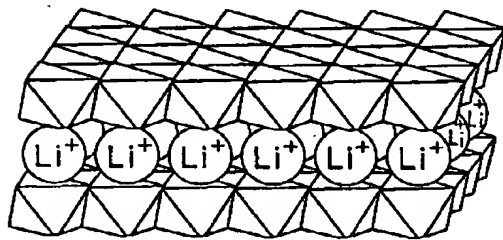
- 1 非水電解液電池、 2 負極、 3 負極缶、 4 正極、 5 正極缶、
6 セパレータ、 7 絶縁ガスケット

【書類名】 図面

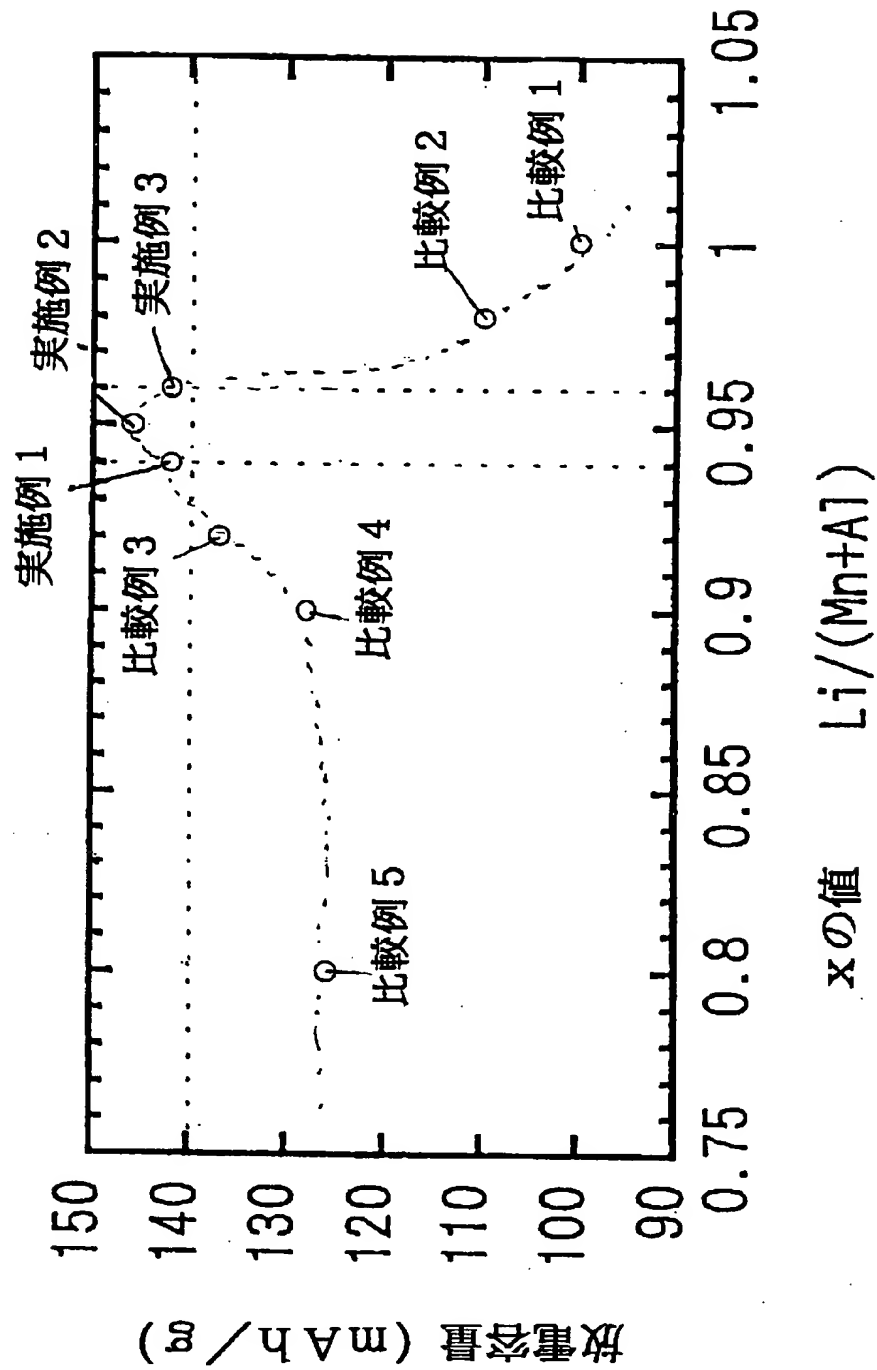
【図 1】



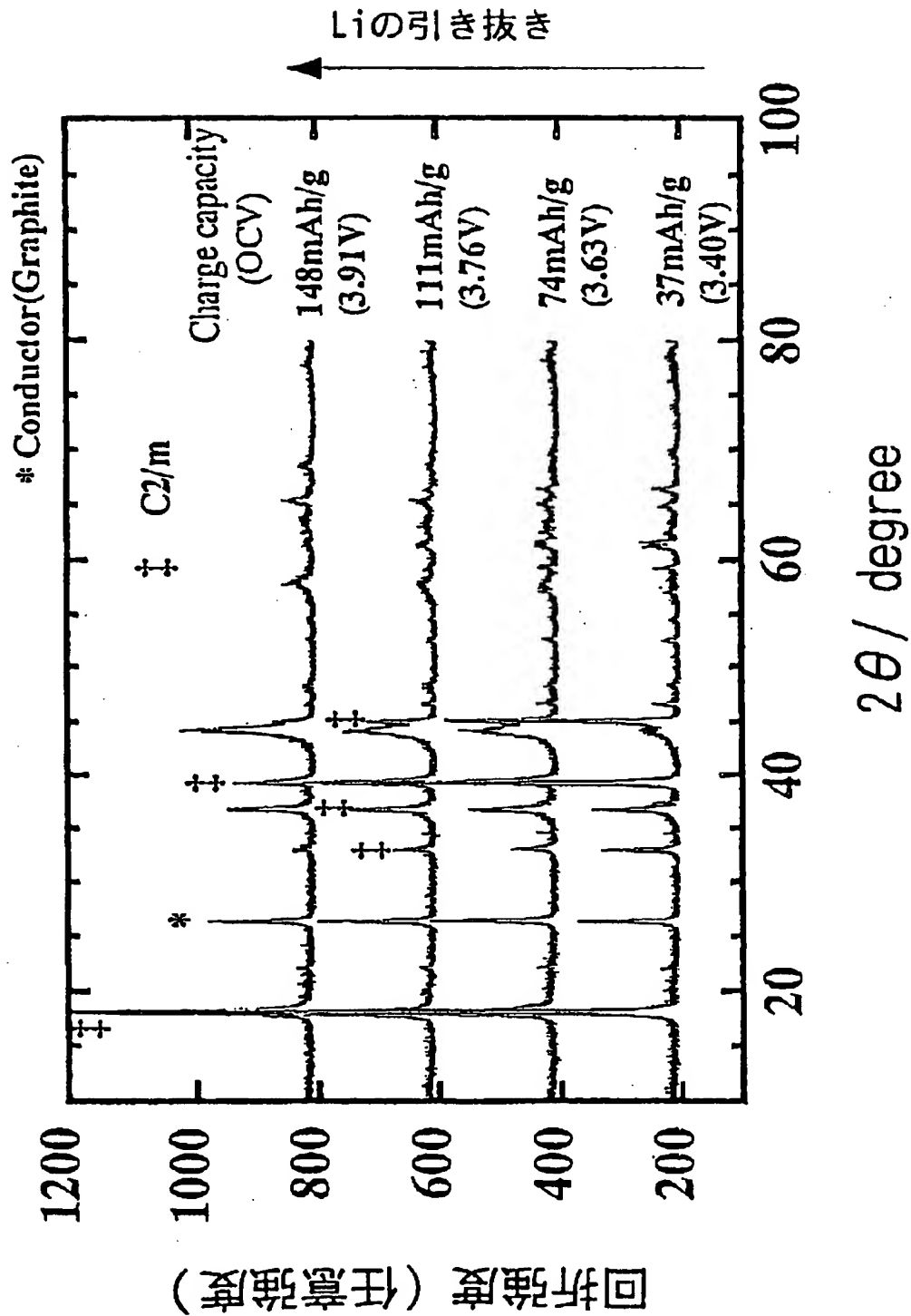
【図 2】



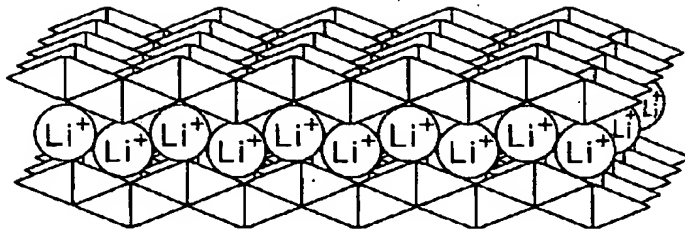
【図 3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極活物質の構造変化を抑制することにより、容量を更に増加させる

【解決手段】 リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質として含有する正極と、炭素化合物又はリチウム金属を負極活物質として含有する負極と、非水電解液質とを備え、リチウム-遷移金属複合酸化物は、一般式 Li_xMnO_2 又は $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ で表され、式中、 $0.94 \leq x \leq 0.96$ であり、 $0.06 \leq y < 0.25$ である。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社